



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 18 842 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 44 18 842.0
㉑ Anmeldetag: 30. 5. 94
㉒ Offenlegungstag: 7. 12. 95

㉓ Int. Cl.®:
G 03 G 9/097
C 09 D 5/48
C 09 D 5/03
C 09 D 7/12
C 08 B 37/00
C 07 H 3/08
// G03G 9/087,9/10,
C09D 167/00,133/00,
C08L 5/00,5/16

DE 44 18 842 A 1

㉔ Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

㉕ Erfinder:
Bauer, Rüdiger, Dr., 65817 Eppstein, DE; Macholdt,
Hans-Tobias, Dr., 64297 Darmstadt, DE

㉖ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

| | |
|----|--------------|
| DE | 39 42 692 C2 |
| DE | 39 07 669 C2 |
| DE | 36 00 395 A1 |
| DE | 27 47 701 A1 |
| US | 44 90 455 |
| US | 44 57 998 |
| US | 43 24 420 |
| US | 42 10 345 |
| US | 42 02 566 |
| US | 41 45 300 |
| US | 39 03 076 |

㉗ Verwendung ringförmiger Oligosaccharide als Ladungssteuermittel

DE 44 18 842 A 1

BEST AVAILABLE COPY

DE 44 18 842 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der Ladungssteuermittel in Tonern und Entwicklern für elektrophotographische Aufzeichnungsverfahren, in Pulvern und Pulverlacken zur Oberflächenbeschichtung, in Elektretmaterialien, insbesondere in Elektretfasern, sowie in Trennvorgängen.

Bei elektrophotographischen Aufzeichnungsverfahren wird auf einem Photoleiter ein "latentes Ladungsbild" erzeugt. Dieses "latente Ladungsbild" wird durch Aufbringen eines elektrostatisch geladenen Toners entwickelt, der dann beispielsweise auf Papier, Textilien, Folien oder Kunststoff übertragen und beispielsweise mittels Druck, Strahlung, Hitze oder Lösungsmittelinwirkung fixiert wird. (L.B. Schein, "Electrophotography and Development Physics"; Springer Series in Electrophysics 14; Springer-Verlag, 1988).

Ein Maß für die Tonerqualität ist seine spezifische Aufladung q/m (Ladung pro Masseinheit). Neben Vorzeichen und Höhe der elektrostatischen Aufladung ist vor allem das schnelle Erreichen der gewünschten Ladungshöhe und die Konstanz dieser Ladung über einen längeren Aktivierungszeitraum hinweg ein entscheidendes Qualitätskriterium. Darüberhinaus ist die Unempfindlichkeit des Toners gegen Klimaeinflüsse, wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit, ein weiteres wichtiges Eignungskriterium.

Sowohl positiv als auch negativ aufladbare Toner finden Verwendung in Kopierern und Laserdruckern in Abhängigkeit vom Verfahrens- und Gerätetyp.

Um elektrophotographische Toner oder Entwickler mit entweder positiver oder negativer Aufladung zu erhalten, werden häufig sogenannte Ladungssteuermittel zugesetzt. Da Tonerbindemittel in der Regel eine starke Abhängigkeit der Aufladung von der Aktivierungszeit aufweisen, ist es Aufgabe eines Ladungssteuermittels, zum einen Vorzeichen und Höhe der Toneraufladung einzustellen und zum anderen der Aufladungsdrift des Tonerbindemittels entgegenzuwirken und für Konstanz der Toneraufladung zu sorgen.

Ladungssteuermittel, die nicht verhindern können, daß der Toner oder Entwickler bei längerer Gebrauchsdauer eine hohe Ladungsdrift zeigt (Alterung), die sogar bewirken kann, daß der Toner oder Entwickler eine Ladungsumkehr erfährt, sind daher für die Praxis ungeeignet.

Während für Schwarztoner schwarze, blaue oder dunkle Ladungssteuermittel eingesetzt werden können, sind für Farbtoner wegen der Coloristik Ladungssteuermittel ohne Eigenfarbe von besonderem Interesse.

Bei Vollfarbtonern müssen die drei Toner Gelb, Cyan und Magenta neben den genau definierten farblichen Anforderungen auch hinsichtlich ihrer triboelektrischen Eigenschaften exakt aufeinander abgestimmt sein, da sie nacheinander im gleichen Gerät übertragen werden.

Von Farbmitteln ist bekannt, daß sie die triboelektrische Aufladung von Tonern teilweise nachhaltig beeinflussen können (H.-T. Macholdt, A. Sieber, Dyes & Pigments 9 (1988), 119—127). Wegen der unterschiedlichen triboelektrischen Effekte von Farbmitteln und des daraus resultierenden teilweise sehr ausgeprägten Einflusses auf die Toneraufladbarkeit ist es nicht möglich, die Farbmittel in eine einmal erstellte Tonerbasisrezeptur einfach hinzuzufügen. Vielmehr kann es notwendig werden, für jedes Farbmittel eine eigene Rezeptur zu erstellen, für welche Art und Menge des benötigten Ladungssteuermittels speziell zugeschnitten werden.

Da dieses Vorgehen sehr aufwendig ist, sind hochwirksame farblose Ladungssteuermittel erforderlich, die imstande sind, das unterschiedliche triboelektrische Verhalten verschiedener Farbmittel zu kompensieren und dem Toner die gewünschte Aufladung zu verleihen. Auf diese Art und Weise können triboelektrisch sehr unterschiedliche Farbmittel anhand einer einmal erstellten Tonerbasisrezeptur mit ein und demselben Ladungssteuermittel in den verschiedenen erforderlichen Tonern (Gelb, Cyan, Magenta und gegebenenfalls Schwarz) eingesetzt werden.

Darüberhinaus ist für die Praxis wichtig, daß die Ladungssteuermittel eine hohe Thermostabilität und eine gute Dispergierbarkeit besitzen. Typische Einarbeitungstemperaturen für Ladungssteuermittel in die Tonerharze liegen bei Verwendung von Knetern oder Extrudern zwischen 100°C und 200°C. Dementsprechend ist eine Thermostabilität von 200°C, besser noch 250°C, von großem Vorteil. Wichtig ist auch, daß die Thermostabilität über einen längeren Zeitraum (ca. 30 Minuten) und in verschiedenen Bindemittelsystemen gewährleistet ist. Dies ist bedeutsam, da immer wieder auftretende Matrixeffekte zum frühzeitigen Zersetzen des Ladungssteuermittels im Tonerharz führen, wodurch eine dunkelgelbe oder dunkelbraune Färbung des Tonerharzes erfolgt und der Ladungssteuereffekt ganz oder teilweise verloren geht. Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, einzeln oder in Kombination, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Farbmittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im nachhinein zugesetzt bekommen können.

Für eine gute Dispergierbarkeit ist es von großem Vorteil, wenn das Ladungssteuermittel möglichst keine wachsartigen Eigenschaften, keine Klebrigkeit und einen Schmelz- oder Erweichungspunkt von $> 150^\circ\text{C}$, besser $> 200^\circ\text{C}$, aufweist. Eine Klebrigkeit führt häufig zu Problemen beim Zudosieren in die Tonerformulierung, und niedrige Schmelz- oder Erweichungspunkte können dazu führen, daß beim Eindispersieren keine homogene Verteilung erreicht wird, da sich das Material tröpfchenförmig im Trägermaterial zusammenschließt.

Außer in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern können Ladungssteuermittel auch zur Verbesserung der elektrostatischen Aufladung von Pulvern und Lacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühten Pulverlacken, wie sie zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen, eingesetzt werden. Die Pulverlacktechnologie kommt beispielsweise beim Lackieren von Gegenständen, wie Gartenmöbeln, Campingartikeln, Haushaltsgeräten, Fahrzeugteilen, Kühlschränken und Regalen, sowie beim Lackieren von kompliziert geformten Werkstücken zur Anwendung. Der Pulverlack oder das Pulver erhält seine elektrostatische Aufladung im allgemeinen nach einem der beiden folgenden Verfahren:

a) Beim Corona-Verfahren wird der Pulverlack oder das Pulver an einer geladenen Corona vorbeigeführt

DE 44 18 842 A1

und hierbei aufgeladen,

b) beim triboelektrischen oder elektrokinetischen Verfahren wird vom Prinzip der Reibungselektrizität Gebrauch gemacht.

Der Pulverlack oder das Pulver erhalten im Sprühergerät eine elektrostatische Aufladung, die der Ladung des Reibungspartners, im allgemeinen ein Schlauch oder Sprührohr, beispielsweise aus Polytetrafluorethylen, entgegengesetzt ist.

Auch eine Kombination von beiden Verfahren ist möglich. Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit den üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt.

Typische Härterkomponenten für Epoxidharze sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge. Für hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze sind typische Härterkomponenten beispielsweise Säureanhydride, verkappte Isocyanate, Bisacetylurethane, Phenolharze und Melaminharze. Für carboxylgruppenhaltige Polyesterharze sind typische Härterkomponenten beispielsweise Triglycidylisocyanurate oder Epoxidharze. In Acrylharzen kommen als typische Härterkomponenten beispielsweise Oxazoline, Isocyanate, Triglycidylisocyanurate oder Dicarbonsäuren zur Anwendung.

Der Nachteil einer ungenügenden Aufladung ist vor allem bei triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühten Pulvern und Pulverlacken, die auf Basis von Polyesterharzen, insbesondere carboxylgruppenhaltigen Polyesterern, oder auf der Basis von sogenannten Mischpulvern, auch Hybridpulver genannt, hergestellt worden sind, zu beobachten. Unter Mischpulvern versteht man Pulverlacke, deren Harzbasis aus einer Kombination von Epoxidharz und carboxylgruppenhaltigem Polyesterharz besteht. Die Mischpulver bilden die Basis für die in der Praxis am häufigsten vertretenen Pulverlacke. Ungenügende Aufladung der oben genannten Pulver und Pulverlacke führt dazu, daß Abscheidequote und Umgriff am zu beschichtenden Werkstück ungenügend sind. Der Ausdruck "Umgriff" ist ein Maß dafür, inwieweit sich ein Pulver oder Pulverlack am zu beschichtenden Werkstück auch an Rückseiten, Hohlräumen, Spalten und vor allem an Innenkanten und -ecken abscheidet.

Darüberhinaus ist gefunden worden, daß Ladungssteuermittel das Aufladungs- sowie das Ladungsstabilitätsverhalten von Elektretmaterialien, insbesondere Elektretfasern, erheblich verbessern können (DE-A-43 21 289). Elektretfasern sind bisher hauptsächlich im Zusammenhang mit dem Problem der Feinstaubfiltration beschrieben worden. (Z.B. von Biermann, "Evaluation of permanently charged electrofibrous filters", 17. DOE Nuclear Air Cleaning Conference, Denver, USA, (1982) sowie in Chemiefasern/Textilindustrie 40/92, (1990/9)). Die beschriebenen Filtermaterialien unterscheiden sich sowohl hinsichtlich der Materialien, aus denen die Fasern bestehen als auch bezüglich der Art und Weise, wie die elektrostatische Ladung auf die Fasern aufgebracht wird. Typische Elektretmaterialien basieren auf Polyolefinen, halogenierten Polyolefinen, Polyacrylaten, Polyacrylnitrilen, Polystyrolen oder Fluorpolymeren, wie beispielsweise Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen und perfluoriertes Ethylen und Propylen, oder auf Polyester, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyimiden, Polyetherketonen, auf Polyarylsulfiden, insbesondere Polyphenylsulfiden, auf Polyacetalen, Celluloseestern, Polyalkylenterephthalaten sowie Mischungen daraus. Elektretmaterialien, insbesondere Elektretfasern, können beispielsweise zur (Feinst-)Staubfiltration eingesetzt werden. Die Elektretmaterialien können ihre Ladung auf unterschiedliche Weise erhalten, nämlich durch Corona- oder Triboaufladung.

Weiterhin ist bekannt, daß Ladungssteuermittel in elektrostatischen Trennvorgängen, insbesondere in Trennvorgängen von Polymeren verwendet werden können. So beschreiben Y. Higashiyama et al. (J. Electrostatics 30, pp 203—212 (1993)) am Beispiel des äußerlich aufgetragenen Ladungssteuermittels Trimethyl-phenyl-ammonium-tetraphenylborat, wie Polymere für Recyclingzwecke voneinander getrennt werden können. Ohne Ladungssteuermittel laden sich "Low Density Polyethylen (LDPE)" und "High Density Polyethylen" (HDPE) reibungselektrisch weitestgehend ähnlich auf. Nach Ladungssteuermittelzugabe laden sich LDPE stark positiv und HDPE stark negativ auf und lassen sich so gut trennen. Neben der äußerlichen Aufbringung der Ladungssteuermittel kann auch grundsätzlich an eine Einarbeitung derselben in das Polymer gedacht werden, um beispielsweise ein Polymer innerhalb der triboelektrischen Spannungsreihe zu verschieben und eine entsprechende Trennwirkung zu erhalten. Ebenso lassen sich auf diese Weise andere Polymere wie z. B. Polypropylen (PP) und/oder Polyethylenterephthalat (PET) und/oder Polyvinylchlorid (PVC) voneinander trennen.

Ebenso lassen sich auch z. B. Salzminerale besonders gut selektiv trennen, wenn ihnen zuvor ein Oberflächenzusatz zugegeben wurde (Oberflächenkonditionierung), der die substratspezifische elektrostatische Aufladung verbessert (A. Singewald, L. Ernst, Zeitschrift für Physikal. Chem. Neue Folge, Bd. 124, S. 223—248 (1981)).

Weiterhin werden Ladungssteuermittel als "Electroconductivity Providing Agents" (ECPA) (JP 05 163 449-A) in Tinten für Tintenstrahldrucker eingesetzt.

Ladungssteuermittel sind in der Literatur zahlreich bekannt. Allerdings weisen die bisher bekannten Ladungssteuermittel eine Reihe von Nachteilen auf, die den Einsatz in der Praxis stark einschränken oder gar unmöglich machen. So können Ladungssteuermittel, wie die in US-PS 4 656 112 beschriebenen Schwermetallkomplexe, oder die in EP-A-0 469 544 beschriebenen Azine und Nigrosine wegen ihrer Eigenfarbe in Bunttonern sowie in weißen oder bunten Pulverlacken nicht eingesetzt werden.

Farblose Ladungssteuermittel auf Ammonium- und Immoniumbasis sind oft empfindlich gegen Licht oder mechanische Einwirkungen (US-PS 4 683 188) und thermisch labil, so daß sie Zersetzungsprodukte bilden, die sich nachteilig auf die triboelektrische Aufladung des Toners auswirken können (US-PS 4 684 596) und/oder eine starke, oft dunkelbraune, Eigenfarbe aufweisen. Darüberhinaus sind sie oft wachsig, zum Teil wasserlöslich und/oder besitzen geringe Wirksamkeit als Ladungssteuermittel.

An sich geeignete Ladungssteuermittel auf Basis hochgradig fluorierter Ammonium- und Immoniumverbin-

DE 44 18 842 A1

dungen (US-PS 5 069 994) haben den Nachteil einer aufwendigen Synthese, wodurch hohe Herstellungskosten für die entsprechenden Substanzen anfallen, und sind nicht ausreichend thermostabil.

Ladungssteuermittel auf Basis polymerer Ammoniumverbindungen (DE-A-40 29 653) führen zum Teil zu Amingeruch des Toners oder Entwicklers, und die Ladungskontrolleigenschaften dieser Substanzen können sich relativ leicht durch Oxidation und Feuchtigkeitsaufnahme ändern. Des weiteren sind die Oxidationsprodukte gefärbt und daher störend vor allem in Farbtönen. Die vorstehend genannten Ladungssteuermittel für elektrophotographische Toner und Entwickler sind aufgrund ihrer Farbigkeit sowie ihrer mangelnden Thermostabilität für den Einsatz in den überwiegend weißen oder klaren triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühten Pulvern und Pulverlacken nicht geeignet. Des weiteren schränkt mangelnde Thermostabilität den Einsatz derartiger Ladungssteuermittel stark ein, da Pulverlacke beispielsweise bei über 200°C 15 Minuten lang eingebrannt werden. Die in US-PS 5 069 994 beanspruchten Ladungssteuermittel für Pulver und Pulverlacke sind aufgrund von Wachsartigkeit und Wasserlöslichkeit oder Hygroskopie schlecht zu handhaben und nur eingeschränkt anwendbar.

Die in EP-A-0 367 162 und in EP-A-0 476 647 beschriebenen Ammoniumverbindungen haben den Nachteil einer zu geringen Thermostabilität, der Unverträglichkeit mit speziellen Polyesterharzsystemen, sowie den des hohen Preises.

Ammoniumsalze auf Basis von Sulfoisophthalsäure und deren Derivate, wie z. B. in US-PS 4 789 614 beschrieben, haben wiederum den Nachteil einer geringen Stabilität in üblichen Bindemittelsystemen. So zeigen sie, 1%ig in ein typisches Tonerbindemittel (Styrolacrylat oder Polyester) eingearbeitet, schon bei niedrigen Temperaturen (120 bis 140°C) bereits nach wenigen Minuten eine deutliche Vergilbung, was ihren Praxiseinsatz unmöglich macht.

Die in DE-A-40 37 518 beanspruchten Sulfoisophthalsäureharze haben den Nachteil, nur dann eine ausgeprägte Wirkung zu zeigen, wenn sie als dominierende Trägerkomponente eingesetzt werden, und führen dann zu Systemen mit einer oftmals instabilen negativen Aufladung. Zur Erzielung einer Ladungsstabilität oder um gar eine positive Aufladung einzustellen, muß dem Bindemittel zusätzliches Ladungssteuermittel zugesetzt werden.

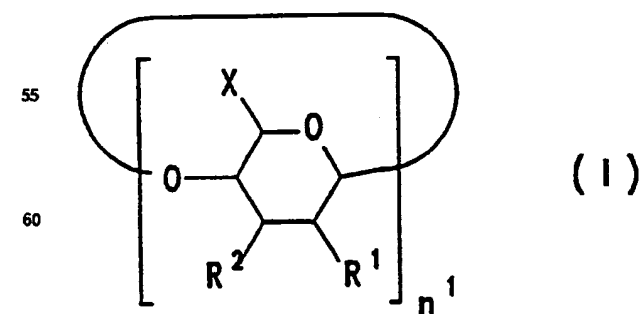
Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, verbesserte, besonders wirksame farblose Ladungssteuermittel zu finden. Neben dem schnellen Erreichen und der Konstanz der Aufladung sollen die Verbindungen eine hohe Thermostabilität (Zersetzungstemperatur > 200 °C) aufweisen. Weiterhin sollten sie in verschiedenen praxisnahen Tonerbindemitteln wie Polyestern, Polystyrolacrylaten oder Polystyrolbutadienen/Epoxidharzen gut und unzersetzt dispergierbar sein. Darüberhinaus sollten sie öko/toxikologisch unbedenklich, d. h. ungiftig sowie schwermetallfrei sein. Weiterhin sollte ihre Wirkung unabhängig von der Harz/Carrier-Kombination sein, um eine breite Anwendung zu erschließen. Ebenso sollten sie in gängigen Pulverlack-Bindemitteln und Elektretmaterialien wie z. B. Polyethylenstyrol (PES), Epoxid-PES-Epoxyhybrid, Polyurethan sowie Acrylsystemen gut und unzersetzt dispergierbar sein und zu keiner Verfärbung der Harze führen.

Überraschenderweise hat es sich nun gezeigt, daß aus der Vielzahl bekannter Zucker-Verbindungen bestimmte ringförmige Oligosaccharide, substituiert oder unsubstituiert, besonders gute Ladungssteuereigenschaften und hohe Thermostabilität besitzen. Darüberhinaus sind diese Verbindungen ohne Eigenfarbe und lassen sich hervorragend in unterschiedlichen Toner-, Pulverlack- und Elektretbindemitteln dispergieren. Darüberhinaus sind sie schwermetallfrei und toxikologisch, soweit bekannt, unproblematisch.

Aus der großen Zahl der Zucker-Derivate (Saccharide) bestehend aus einer Vielzahl von Mono-, Di- und Tri-Sacchariden, offenkettigen und cyclischen Oligosacchariden, Polysacchariden, wie Xanthanen, um nur einige zu nennen, zeigt die kleine Gruppe der ringförmig verknüpften Oligo- und Polysaccharide, und hierbei insbesondere die aus Glukoseeinheiten bestehenden, im Gegensatz zu den meisten anderen Zucker-Derivaten, die häufig klebrig oder leicht zersetzlich sind, mehrheitlich kristallines Verhalten, vorteilhafte Rieselfähigkeit und gute Thermostabilität.

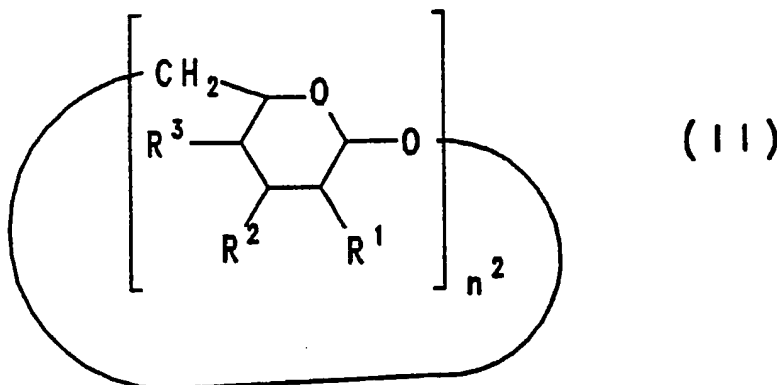
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von ringförmig verknüpften Oligo- oder Polysacchariden mit 3 bis 100 monomeren Saccharideinheiten als Ladungssteuermittel und Aufladungsverbesserer in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulvern und Pulverlacken und in Elektretmaterialien.

Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind 1,4-verknüpfte Pyranosen der Formel (I)



und 1,6-verknüpfte Pyranosen der Formel (II)

DE 44 18 842 A1



worin

n^1 eine Zahl von 6 bis 100, vorzugsweise 6 bis 80, besonders bevorzugt 6 bis 60,

n^2 eine Zahl von 3 bis 100, vorzugsweise 3 bis 60,

R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind und die Bedeutung Hydroxy; verzweigtes oder unverzweigtes, cyclisches oder offenkettiges C_1-C_{30} -Alkoxy; verzweigtes oder unverzweigtes, cyclisches oder offenkettiges C_2-C_{30} -Alkenoxy, vorzugsweise Vinyloxy oder Allyloxy, wobei die genannten Alkoxy- und Alkenoxy-Reste teilweise oder vollständig fluoriert sein können; unsubstituiertes $-O-Aryl(C_6-C_{30})$, vorzugsweise $-O-phenyl$, mit 1 bis 5 C_1-C_{30} -Alkylresten oder C_1-C_{30} -Alkoxyresten substituiertes $-O-Aryl(C_6-C_{30})$; $-O-(C_1-C_4)-Alkyl-(C_6-C_{30})aryl$; $-O-C_{60}-C_{70}$ -Fulleren; $-O-(Alkylen(C_0-C_{30})-Y-Alkyl(C_1-C_{30}))_x$; $-O-(Aryl(C_6-C_{30})-Y-Aryl(C_6-C_{30}))_x$; $-O-(Aryl(C_6-C_{30})-Y-Alkyl(C_1-C_{30}))_x$; $-O-(Alkylen(C_0-C_{30})-Y-Aryl(C_6-C_{30})-alkyl(C_0-C_4))_x$, wobei x die Bedeutung 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 2, hat und Y eine chemische Bindung, O, S, SO, SO_2 , PR^4 , PR^4_2 , Si, SiR^4_2 oder NR^4 bedeutet sowie die Reste R^4 die Bedeutung Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy haben, vorzugsweise ein Polyoxyethylen- oder/und Polyoxypropylen-Rest der Formel $-O-(C_2-C_3-alkylen-O)_x-R^5$, worin R^5 Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, Acetyl, Benzoyl oder Naphthoyl bedeutet; eines $-O-COR^6$ -Restes, wobei R^6 OH, gesättigtes oder ungesättigtes, verzweigtes oder unverzweigtes, cyclisches oder offenkettiges C_1-C_{18} -Alkyl, teilfluoriertes oder perfluoriertes (C_1-C_{18}) -Alkyl, Phenyl, C_1-C_{18} -Alkyl-phenyl, vorzugsweise Benzyl oder Tölyl;

einen $-O-Phosphoryl$ ($-O-PR^7_2$ und $-O-PR^7_4$)-Rest, wobei R^7 die Bedeutung Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Vinyl, Allyl, Isopropyl, Isobutyl, Neopentyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, Cyclopentyl, Phenyl, Tölyl, Benzyl, teilfluoriertes oder perfluoriertes Alkyl(C_1-C_{18}), sowie O, OH, S und NR^8_2 , worin R^8 Wasserstoff, C_1-C_8 -Alkyl oder Phenyl ist, insbesondere Phosphono($PO(OH)_2$) und Diphenoxyphosphoryl($PO-(O-C_6H_5)_2$) bedeutet; einen $-O-Sulfinyl$ -Rest ($-O-SO_2R^9$), in dem R^9 die Bedeutung Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Vinyl, Allyl, Isopropyl, Isobutyl, Neopentyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, Cyclopentyl, Phenyl, Tölyl, Benzyl, teilfluoriertes oder perfluoriertes Alkyl(C_1-C_{18}), O, OR^8 , S und NR^8_2 , hat;

einen $-O-Silanyl$ ($-O-SiR^{10}_3$)-Rest bedeutet, in dem R^{10} die Bedeutung Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Vinyl, Allyl, Isopropyl, Isobutyl, Neopentyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, Cyclopentyl, Phenyl, Tölyl, teilfluoriertes oder perfluoriertes Alkyl(C_1-C_{18}), O, OR^8 , S und NR^8_2 , hat;

einen $-O-Boranyl$ -Rest ($-O-BR^{11}_2$) bedeutet, in dem R^{11} die Bedeutung Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Vinyl, Allyl, Isopropyl, Isobutyl, Neopentyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, Cyclopentyl, Phenyl, Tölyl, teilfluoriertes oder perfluoriertes Alkyl(C_1-C_{18}), O, OH, OR^8 , S und NR^8_2 , hat;

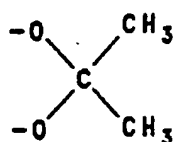
eines primären ($-NH_2$), sekundären ($-NHR^{12}$) oder tertiären ($-NR^{12}_2$) Amino-Restes hat, wobei R^{12} die Bedeutung Wasserstoff, ein Rest eines C_1-C_{30} -aliphatischen, C_7-C_{60} -araliphatischen oder C_6-C_{30} -aromatischen Kohlenwasserstoffs, der durch ein bis 3 Heteroatome N, O oder/und S unterbrochen sein kann; ein Alkyl(C_1-C_{18}), das perfluoriert oder teilfluoriert ist;

oder das N-Atom des Amino-Restes Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten, aromatischen oder nicht-aromatischen 5- bis 7-gliedrigen Ringsystems ist, vorzugsweise das Piperidiny- oder Pyridinium-Ringsystem, das weitere Heteroatome, bevorzugt Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder eine Kombination davon, im Ring enthalten kann, insbesondere das Morpholinium-Ringsystem, und durch Ankondensation (Anellierung) von oder Verbrückung zu weiteren Ringsystemen modifiziert ist, wie insbesondere das Chinolinium-Ringsystem;

oder eines Ammonium-Restes $-NR^{12}_4^+ A^-$, wobei A^- ein anorganisches oder organisches Anion bedeutet;

oder einen Azid-Rest $-N_3$ bedeutet;

oder worin die Reste R^1 und R^2 , oder R^2 und R^3 gemeinsam ein Ringsystem der Formel



DE 44 18 842 A1

bilden; und

X die Bedeutung $-\text{CH}_2\text{R}^1$, $-\text{CH}_2-\text{NO}_2$, $-\text{CH}_2-\text{Hal}$, wobei Hal Halogen bedeutet, vorzugsweise $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OCO}(\text{C}_1-\text{C}_4)\text{alkyl}$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SiR}_3^4$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{trityl}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COO}(\text{C}_1-\text{C}_4)\text{alkyl}$, $-\text{CH}_2-\text{SO}_2-(\text{C}_1-\text{C}_4)\text{alkyl}$ oder $-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{C}_1-\text{C}_4)\text{alkyl}$, hat.

5 Von besonderem Interesse im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formeln (I) und (II), worin

R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander die Bedeutung Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Propyloxy, iso- Propyloxy, n-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert.-Butyloxy, Vinyloxy, Allyloxy, Phenoxy, Benzoyloxy, $-\text{O}-\text{CF}_3$, $-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_x-\text{R}^5$, $-\text{O}-\text{COR}^{13}$, worin R^{13} ein C_1-C_6 -Alkyl, Phenyl oder C_1-C_6 -Alkyl-phenyl ist; oder eine Aminogruppe $-\text{NR}^{14}\text{R}^{15}$, worin R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Allyl, Vinyl, Phenyl, Benzyl oder TolyI ist oder worin das N-Atom Bestandteil eines PiperidinyI-, Morpholinyl-, Pyridinium- oder Chinolinium-Ringsystems ist; oder eine Aminogruppe $-\text{N}^{\oplus}\text{HR}^{14}\text{R}^{15}\text{A}^{\oplus}$, worin A^{\oplus} ein Borat-, Sulfat-, Chlorid-, Bromid-, Nitrat-, Cyanid-, Phosphat-, Carbonat-, Acetat- oder Alkoholat-Anion, und

15 X die Bedeutung $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CH}_2\text{Br}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{CH}_3$ oder $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ hat.

Die ringförmig verknüpften Oligo- und Polysaccharide können aus jeweils gleichen oder unterschiedlichen monomeren Zuckereinheiten bestehen, wobei die Unterschiede in der Konstitution als auch in der Konfiguration bestehen können. Insbesondere können solche monomeren Zuckerbausteine im Oligo- oder Polysaccharid

20 enthalten sein, die zueinander enantiomer oder diastereomer sind.

Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ringförmige Oligo- und Polysaccharide, die aus jeweils gleichen oder enantiomeren Saccharid-Einheiten oder aus Enantiomeren-Mischungen dieser Einheiten (Racemat) bestehen, wobei die Reste R^1 , R^2 , R^3 und X jeweils gleich sind.

Weiterhin von Interesse sind Mischungen oder Mischkristalle von verschiedenen ringförmig verknüpften Oligo- oder Polysacchariden sowie Mischungen von verschiedenen ringförmig verknüpften Oligosaccharid-Enantiomeren und Racematen.

Weiterhin von Interesse sind Mischungen oder Mischkristalle von verschiedenen ringförmig verknüpften Oligosacchariden auch in ihrer ionischen Form sowie Mischungen von verschiedenen ringförmig verknüpften Oligosaccharid-Enantiomeren und Racematen.

30 Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind 1,4-verknüpfte Oligoglucoside oder Oligolactoside mit 6 bis 8 monomeren Einheiten, worin R^1 , R^2 und R^3 jeweils OH, OCH_3 , OC_2H_5 , OC_3H_7 , O-n-butyl, O-iso-butyl, O-tert.-butyl, O-mesyl oder O-tosyl und X die Bedeutung $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{O}-\text{Tosyl}$ oder $-\text{CH}_2\text{O}-\text{mesyl}$ hat.

Cyclisch verknüpfte Oligoglucoside werden in der Literatur als Cyclodextrine bezeichnet. Die Bezeichnung α -, β -, γ -Cyclodextrin richtet sich nach der Anzahl der ringförmig verknüpften Saccharid-Monomere. Ein ringförmig 1,4-verknüpftes Oligosaccharid, bestehend aus 6 Saccharid-Monomeren ($n^1 = 6$) wird α -Cyclodextrin, aus 7 Saccharid-Monomeren ($n^1 = 7$) Beta-Cyclodextrin und aus 8 Saccharid-Monomeren ($n^1 = 8$) Gamma-Cyclodextrin genannt. Für die höheren Homologe erfolgt die Nomenklatur entsprechend fortlaufend dem griechischen Alphabet. 1,4-verknüpfte Homologe mit $n < 6$ sind nicht bekannt, da aus sterischen Gründen eine Cyclisierung

40 nicht möglich ist, wohl aber 1,6-verknüpfte Homologe mit $n^2 = 3, 4$ und 5.

Von ganz besonderem Interesse sind folgende 1,4-verknüpften Cyclodextrine der Formel (I):

Verbindung 1: R^1 und R^2 sind OH, X ist CH_2OH , n^1 ist 6;

Verbindung 2: R^1 und R^2 sind OH, X ist CH_2OH , n^1 ist 7;

Verbindung 3: R^1 und R^2 sind OH, X ist CH_2OH , n^1 ist 8;

45 Verbindung 4: R^1 und R^2 sind OH, X ist $\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{CH}_3$, n^1 ist 7;

Verbindung 5: R^1 und R^2 sind OH, X ist $\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, n^1 ist 7;

Verbindung 6: R^1 und R^2 sind Acetyl, X ist $\text{CH}_2-\text{OCOCH}_3$, n^1 ist 7;

Verbindung 7: R^1 und R^2 sind Acetyl, X ist $\text{CH}_2-\text{OCOCH}_3$, n^1 ist 6;

Verbindung 8: R^1 und R^2 sind $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, X ist $\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, n^1 ist 7;

50 Verbindung 9: R^1 und R^2 sind OH, X ist $\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, n^1 ist 7;

Verbindung 10: R^1 und R^2 sind OCH_3 , X ist CH_2-OCH_3 , n^1 ist 7; sowie jeweils ihre Enantiomeren und Mischungen untereinander.

Die Herstellung der ringförmig verknüpften Oligo- und Polysaccharide ist in der Literatur vielfach beschrieben. (Beilstein "Handbuch der Organischen Chemie; Syst. Nr. 3011, 5. Erg. Werk Bd. 19/12; Angew. Chem. 92 (1980) 343, D. French, M.L. Levine, J.H. Pazur, E. Norberg J. Am. Chem. Soc. 71(1949) 353.) In einer typischen Variante erfolgt die Synthese der ringförmigen Oligosaccharide durch Umsetzung von Stärke mit Kulturen des Bacillus macerans. Aus dem Gemisch können die einzelnen cyclischen Systeme durch fraktionierte Kristallisation oder mit chromatographischen Methoden aufgetrennt werden. Einzelne Derivate sind heute schon kommerziell erhältlich. Sie werden unter der Bezeichnung Alpha-, Beta-, Gamma-Cyclodextrin oder Schardinger-Dextrine vertrieben. Die verschieden substituierten Verbindungen werden typischerweise nach literaturbekannten Vorschriften aus den ringförmigen Oligosacchariden ($\text{X} = \text{CH}_2\text{OH}$ und $\text{R}^1/\text{R}^2 = \text{OH}$) durch Derivatisierung mit geeigneten Reagenzien (Angew. Chem. 103 (1991) 94, Angew. Chem. 1994 (106), 851) hergestellt.

Die beschriebenen Derivate wurden nach Methoden hergestellt, die in Chem. Ber. 102 (1969) 494-498, beschrieben sind. Zur Identifikation wurden die Schmelzpunkte bestimmt.

65 Neben der 1,4-Verknüpfung, wie in Formel (1) dargestellt, sind auch andere Ringverknüpfungen möglich (Angew. Chem. 1994, 106, S. 363), die auch kleinere Cyclen, z. B. $n = 3$, zulassen. Die Derivatisierung erfolgt hierbei im wesentlichen über Monomerenbausteine vor der Cyclisierung.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind farblos und besitzen besonders hohe und konstante Ladungssteu-

DE 44 18 842 A1

ereigenschaften, gute Stabilitäten und sehr gute Dispergierbarkeiten. Ein großer technischer Vorteil dieser sehr gut dispergierbaren Verbindungen liegt darin, daß sie sich gegenüber den unterschiedlichen Bindemittelsystemen inert verhalten und somit vielfältig einsetzbar sind. Neben ihrer Eignung in Tonern sind sie als Ladungssteuermittel und Ladungsverbesserer auch in Pulvern und Lacken, insbesondere Pulverlacken, gut geeignet, insbesondere da sie die Gelzeit bei der thermischen Vernetzung der Pulverlacke ("Einbrennen") nicht nachteilig beeinflussen (beschleunigen).

Bei den erfindungsgemäßen Verbindungen sind die hohe Wirksamkeit, die ausgezeichnete Thermostabilität und die allgemeine Harzverträglichkeit von ganz besonderem Vorteil. Für den technischen Einsatz besonders wichtig ist die sehr gute Dispergierbarkeit, so daß insgesamt eine hohe Effizienz erzielt werden kann. Desweiteren sind sie schwermetallfrei und gelten als toxikologisch unbedenklich.

Eine besondere Eigenschaft aller cyclischen Oligomere ist es, Wassermoleküle sowohl zu adsorbieren, als auch in die Cavität des Cyclus einzulagern. Für die Entfernung des entsprechend gebundenen Wassers sind daher unterschiedliche Methoden neben Temperaturerhöhung wie Vakuum (Hochvakuum) und/oder stark wasseradsorbierende physikalisch oder chemisch wirkende Agenzien wie Molsiebe und/oder Perchlorate nötig. Insgesamt ist daher ein breiter Wassergehaltsbereich aufgrund des verschiedenartig gebundenen Wassers nutzbar.

Die erfindungsgemäß eingesetzten ringförmig verknüpften Oligo- und Polysaccharide sind durch folgende chemisch/physikalische Eigenschaften gekennzeichnet:

1. Der Wassergehalt, nach der Karl-Fischer Methode bestimmt, liegt zwischen 0,001% und 30%, bevorzugt zwischen 0,01 und 25% und besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 20%, wobei das Wasser adsorbiert und/oder gebunden sein kann, und sich dessen Anteil durch Temperatureinwirkung bis 200°C und Vakuum bis 10^{-8} Torr oder durch Wasserzugabe einstellen läßt.
2. Die Teilchengröße, mittels Coulter-Counter-Methode oder Laserlichtbeugung bestimmt und definiert durch den d_{50} -Wert, liegt zwischen 0,01 µm und 3000 µm, bevorzugt zwischen 0,1 und 1000 µm und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 500 µm.
3. Die dielektrischen Eigenschaften, charakterisiert durch:
 - a) Durchgangswiderstand, bestimmt bei 1 kHz, zwischen 1×10^7 Ohm \times cm und 9×10^{16} Ohm \times cm, bevorzugt zwischen 1×10^8 Ohm \times cm und 9×10^{15} Ohm \times cm;
 - b) der dielektrische Verlustfaktor tan delta, bestimmt bei 1 kHz, zwischen 9×10^{-1} und 1×10^{-3} , bevorzugt zwischen 5×10^{-1} und 5×10^{-3} und
 - c) eine Dielektrizitätszahl epsilon zwischen 1 und 20, bevorzugt zwischen 3 und 15.
4. Die Kristallinität der Verbindungen, bestimmt durch die Röntgenbeugungs-Methode, ist hochkristallin bis teilkristallin oder auch röntgenamorph und
5. Die Thermostabilität, die mittels Differentialthermoanalyse mit einer konstanten Aufheizgeschwindigkeit von 3K/Min bestimmt wird, ist größer als 200°C.

Mit den vorstehend genannten Verbindungen 1, 2 und 3, ohne sich auf diese zu beschränken, kann in Testtonern gezeigt werden, daß die Zugabe von 1 Gew.-% der genannten Verbindungen die triboelektrische Aufladbarkeit in kleinsten Schritten zeitabhängig dirigieren kann. Für die triboelektrischen Prüfungen, deren Ergebnisse in nachstehender Tabelle 1 zusammengefaßt sind, bedeuten die Bezeichnungen:

I) Tonerbindemittel:

Harz 1: Styrol-Methacrylat-Copolymer 60 : 40

Harz 2: Polyester auf Bisphenol-Basis

II) Carrier:

Carrier 1: Mit Styrol-Methacrylat-Copolymer 90 : 10 beschichtete Magnetit-Teilchen der Größe 50 bis 200 µm (90 µm Xerographic Carrier, Plasma Materials Inc., USA).

Carrier 2: Mit Silikon beschichtete Magnetit-Teilchen der Größe 50 bis 100 µm (Schüttdichte 2,75 g/cm³) (FBM 96—110; Fa. Powder Techn.)

Carrier 3: Mit Styrol-Methacrylat-Copolymer beschichtete Magnetit-Teilchen der Größe 50 bis 200 µm (Schüttdichte 2,62 g/cm³) (FBM 100 A; Fa. Powder Techn.).

DE 44 18 842 A1

Tabelle 1

Zeitabhängig bestimmte Q/m-Werte [$\mu\text{C/g}$] einiger ringförmig verknüpfter Oligosaccharide, 1-%ig, im Tonerbindemittel dispergiert und mit Carriern aktiviert. Min. bedeutet Minuten und Std. Stunden (Luftfeuchte 40 bis 60%).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

| Verbindung | Anwendungs- beispiel | 10 Min | 30 Min. | 2 Std. | 24 Std. |
|---------------------|-------------------------|--------|---------|--------|---------|
| A) Harz 1/Carrier 1 | | | | | |
| 1 | 1 | -23 | -29 | -34 | -42 |
| 2 a | 2 | -19 | -28 | -35 | -42 |
| 2 b | 26 | -22 | -25 | -27 | -36 |
| 3 | 3 | -20 | -28 | -35 | -47 |
| B) Harz 1/Carrier 2 | | | | | |
| 1 | 4 | -13 | -19 | -28 | -47 |
| 2 a | 5 | -12 | -18 | -28 | -44 |
| 2 b | 27 | -12 | -18 | -24 | -32 |
| 3 | 6 | -12 | -20 | -32 | -47 |
| C) Harz 2/Carrier 2 | | | | | |
| 1 | 7 | -23 | -35 | -37 | -38 |
| 2 a | 8 | -16 | -19 | -20 | -22 |
| 2 b | 28 | -15 | -15 | -16 | -16 |
| 3 | 9 | -16 | -18 | -20 | -26 |
| D) Harz 1/Carrier 3 | | | | | |
| 1 | 10 | -13 | -18 | -21 | -24 |
| 2 a | 11 | -11 | -19 | -22 | -25 |
| 2 b | 29 | -16 | -21 | -22 | -22 |
| 3 | 12 | -10 | -15 | -18 | -20 |

DE 44 18 842 A1

Tabelle 2

Zeitabhängig bestimmte Qm-Werte [$\mu\text{C/g}$] einiger ringförmig verknüpfter Oligosaccharide, 1-%ig, im Tonerbindemittel dispergiert und mit Carrier 3 aktiviert. Min. bedeutet Minuten und Std. Stunden (Luftfeuchte 90% und 20%).

| Verbindung | Anwendungs- beispiel | 10 Min. | 30 Min. | 2 Std. | 24 Std. |
|---|-------------------------|---------|---------|--------|---------|
| A) Harz 1/Carrier 3 (90 % Luftfeuchte) | | | | | |
| 1 | 20 | -13 | -19 | -21 | -22 |
| 2 a | 22 | -11 | -19 | -22 | -22 |
| 2 b | 30 | -14 | -22 | -23 | -21 |
| 3 | 24 | -9 | -15 | -19 | -20 |
| B) Harz 1/Carrier 3 (20 % Luftfeuchte) | | | | | |
| 1 | 21 | -11 | -17 | -19 | -22 |
| 2 a | 23 | -14 | -23 | -25 | -26 |
| 2 b | 31 | -13 | -19 | -21 | -22 |
| 3 | 25 | -9 | -15 | -18 | -23 |

Die Untersuchungen bei verschiedenen Luftfeuchten belegen zusätzlich die hohe Effizienz der Verbindungen, die von Umgebungseinflüssen unabhängig ist und damit einen besonderen Vorteil der erfindungsgemäßen Verbindungen ausmacht. Ursache hierfür ist offensichtlich in der besonderen cyclischen Struktur zu suchen, die neben der hohen Thermostabilität und sehr guten Dispergiereigenschaften eine besondere Feuchtigkeitsspeicher- und Pufferfähigkeit bedingt. Da die elektrostatische Aufladung normalerweise sehr empfindlich auf Feuchtigkeitsspuren reagiert, ist es sehr überraschend, daß diese Verbindungen in einem sehr breiten Eigenfeuchtebereich so effizient wirken (Verbindung 2). Sie können daher auch zusätzlich als Feuchteregulanz in den beanspruchten Tonern und Bindemittelsystemen eingesetzt werden.

DE 44 18 842 A1

Tabelle 3

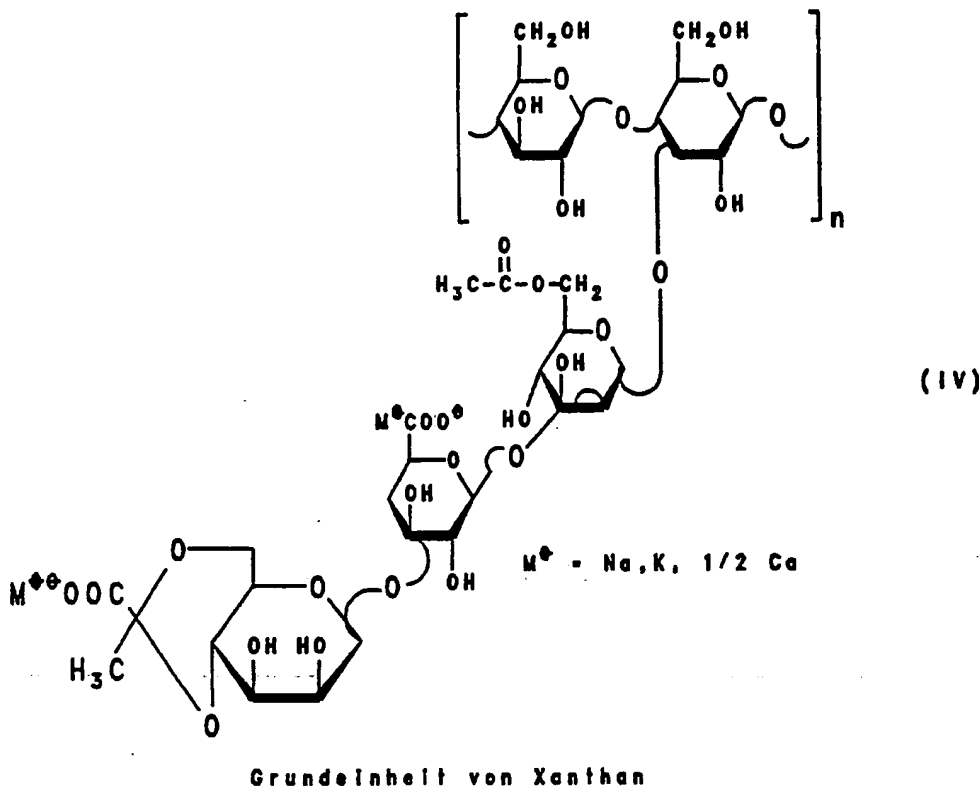
Zeitabhängig bestimmte Q/m-Werte [$\mu\text{C/g}$] einiger ringförmig verknüpfter Oligosaccharide, 1-%ig, im Tonerbindemittel dispergiert und mit Carrier 3 aktiviert. Min. bedeutet Minuten und Std. Stunden (Luftfeuchte 40 bis 60%).

| Verbindung | Anwendungs- beispiel | 10 Min. | 30 Min. | 2 Std. | 24 Std. |
|---------------------|-------------------------|---------|---------|--------|---------|
| A) Harz 1/Carrier 3 | | | | | |
| 4 | 13 | -1 | -3 | -5 | -14 |
| 5 | 14 | -1 | -1 | -4 | -19 |
| 6 | 15 | -2 | -4 | -6 | -14 |
| | | | | | |
| 7 | 16 | -2 | -4 | -5 | -8 |
| 8 | 17 | -1 | -2 | -5 | -16 |
| 9 | 18 | -1 | -3 | -7 | -20 |
| | | | | | |
| 10 | 19 | -8 | -15 | -21 | -17 |

Tabelle 1 belegt die hohe Effizienz der erfindungsgemäßen Verbindungen. Die triboelektrische Steuerung bleibt überraschenderweise fast unabhängig von der Harz/Carrier-Kombination. Geringe Konzentrationen haben bereits einen signifikanten Einfluß. So zeigt z. B. ein Testtoner mit 1 Gew.-% der Verbindung 1 eine konstante negative Aufladung (Anwendungsbeispiel 1) im Vergleich zu der wenig schnellen und wenig konstanten Aufladbarkeit des reinen Tonerbindemittels (Vergleichsbeispiel 1).

Die hohe Effizienz wird besonders deutlich im Vergleich mit anderen Polysacchariden. So zeigen Xanthane, mit Molmassen um 2 Millionen, die aus β 1,4-gebundenen Glucose-Einheiten gebildet werden (Formel IV: Römpf, 9. Auflage, Bd. 6, S. 5075)

DE 44 18 842 A1



keinerlei Effizienz und nur geringe Thermostabilität. So zeigt ein Xanthan mit dem Handelsnamen [®]Rhodopol (Rhône Poulenc), 1% eingearbeitet in Harz 1 und aktiviert mit Carrier 3, nach 10 Minuten eine Aufladung von $-1 \mu C/g$, nach 30 Minuten eine Aufladung von $-3 \mu C/g$, nach 2 Stunden von -7 und nach 24 Stunden von $-17 \mu C/g$ (Vergleichsbeispiel: 5).

Bereits bei $150^\circ C$ beginnt ein 1-%iger Testtoner obiger Zusammensetzung sich deutlich braun zu verfärben, worin die geringe Thermostabilität offenkundig wird, während ein Testtoner z. B. mit Verbindung 1 noch oberhalb $200^\circ C$ völlig klar, d. h. transparent, bleibt und keine durch Zersetzung bedingte Verfärbung zeigt.

Ebenso läßt sich in Pulverlackbindemitteln eine deutliche Aufladbarkeitsverbesserung und die damit einhergehende höhere Abscheidequote sehr deutlich erkennen. Während das reine Pulverlackbindemittel so gut wie keine Aufladbarkeit ($0,9 - 1,2 \mu A$) und damit einhergehend eine sehr geringe Abscheidequote (28%) aufweist (Vergleichsbeispiel 4), läßt sich durch Zugabe von 1 Gew.-% der Verbindung 1 die Aufladbarkeit auf $2,5 - 3,1 \mu A$ und die Abscheidequote auf 82% verbessern (Anwendungsbeispiel 32). Durch die hohe Transparenz des Lacks in aufgeschmolzenem und ausgehärtetem Zustand sind die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen auch besonders für Pulverlacke geeignet.

Die genannten ringförmigen Oligosaccharide sind auch für den Einsatz in Elektretmaterialien geeignet.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen werden einzeln oder in Kombination miteinander in einer Konzentration von 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, in das Bindemittel des jeweiligen Toners, Entwicklers, Lacks, Pulverlacks, Elektretmaterials oder des elektrostatisch zu trennenden Polymers homogen, beispielsweise durch Extrudieren oder Einkneten, eingearbeitet. Dabei können die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen als getrocknete und gemahlene Pulver, Dispersionen oder Lösungen, Preßkuchen, Masterbatches, Präparationen, angeteigte Pasten, als auf geeignete Träger, wie z. B. Kieselgel, TiO_2 , Al_2O_3 , aus wäßriger oder nichtwäßriger Lösung aufgezugene Verbindungen oder in sonstiger Form zugegeben werden. Ebenso können die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen grundsätzlich auch schon bei der Herstellung der jeweiligen Bindemittel zugegeben werden, d. h. im Verlauf von deren Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein elektrophotographischer Toner, Pulver oder Pulverlack, enthaltend ein übliches Tonerbindemittel, beispielsweise ein epoxid-, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltiges Polyester- oder Acrylharz oder eine Kombination davon und 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, mindestens eines ringförmig verknüpften Oligo- oder Polysaccharids.

Bei elektrostatischen Trennvorgängen von Polymeren und insbesondere von (Salz-)Mineralien können die Ladungssteuermittel auch in den oben angegebenen Mengen extern, d. h. auf die Oberfläche des zu trennenden Gutes, aufgegeben werden.

Die Höhe der elektrostatischen Aufladung der elektrophotographischen Toner oder der Pulverlacke, in welche die erfindungsgemäßen Ladungssteuermittel homogen eingearbeitet werden, kann nicht vorhergesagt

DE 44 18 842 A1

werden und wird an Standardtestsystemen unter gleichen Bedingungen (gleiche Dispergierzeiten, gleiche Teilchengrößenverteilung, gleiche Teilchenform) bei etwa 20°C und 50% relativer Luftfeuchte gemessen. Die elektrostatische Aufladung des Toners erfolgt durch Verwirbelung mit einem Carrier, d. h. einem standardisierten Reibungspartner (3 Gewichtsteile Toner auf 97 Gewichtsteile Carrier), auf einer Rollbank (150 Umdrehungen pro Minute). Anschließend wird an einem üblichen q/m-Meßstand die elektrostatische Aufladung gemessen (J.H. Dessauer, H.E. Clark, "Xerography and related Processes", Focal Press, N.Y., 1965, Seite 289; J.F. Hughes, "Electrostatic Powder Coating", Research Studies Press Ltd. Letchworth, Hertfordshire, England, 1984, Chapter 2). Bei der Bestimmung des q/m-Wertes oder der Triboaufladung von Pulverlacken ist die Teilchengröße von großem Einfluß, weshalb bei den durch Sichtung erhaltenen Toner- oder Pulverlackproben streng auf einheitliche Teilchengrößenverteilung geachtet wird. So wird für Toner eine mittlere Teilchengröße von 10 µm angestrebt, während für Pulverlacke eine mittlere Teilchengröße von 50 µm praktikabel ist.

Die Triboversprühung der Pulver(lacke) wird mit einem Sprühgerät mit einem Normsprühhrohr und einer Sterninnenstange bei maximalem Pulverdurchsatz mit einem Sprühdruk von 3 bar durchgeführt. Der zu besprühende Gegenstand wird hierzu in einer Spritzkabine aufgehängt und aus ca. 20 cm Abstand direkt von vorne ohne weitere Bewegung des Sprühgerätes besprüht. Die jeweilige Aufladung des versprühten Pulvers wird anschließend mit einem "Meßgerät" zur Messung von triboelektrischer Ladung von Pulvern" der Firma Intec (Dortmund) gemessen. Zur Messung wird die Meßantenne des Meßgerätes direkt in die aus dem Sprühgerät austretende Pulverwolke gehalten. Die aus der elektrostatischen Ladung von Pulverlack oder Pulver sich ergebende Stromstärke wird in µA angezeigt. Die Abscheidequote wird anschließend in % durch eine Differenzierung aus versprühtem und abgeschiedenem Pulverlack bestimmt.

In den nachstehenden Beispielen bedeuten "Min." 'Minuten' und "Std." 'Stunden'.

Anwendungsbeispiel 1

1 Teil der Verbindung 1 wird mittels eines Kneters innerhalb von 45 Min. in 99 Teile eines Tonerbindemittels (Styrol-Methacrylat-Copolymer 60 : 40) homogen eingearbeitet. Anschließend wird auf einer Labor-Universal-mühle gemahlen und dann auf einem Zentrifugalsichter klassifiziert. Die gewünschte Teilchenfraktion (4 bis 25 µm) wird mit einem Carrier (Carrier 1) aktiviert, der aus mit Styrol-Methacrylat-Copolymer 90 : 10 beschichteten Magnetit-Teilchen der Größe 50 bis 200 µm besteht (90 µm Xerographic Carrier, Plasma Materials Inc., USA.)

Die Messung erfolgt an einem üblichen q/m-Meßstand. Durch Verwendung eines Siebes mit einer Maschenweite von 25 µm wird sichergestellt, daß bei den Tonerausblasungen kein Carrier mitgerissen wird. Die Messungen erfolgen bei 50% relativer Luftfeuchte. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer werden die folgenden q/m-Werte [µC/g] gemessen:

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [µC/g] |
|---------------|----------------------|
| 10 Min. | -23 |
| 30 Min. | -29 |
| 2 Std. | -34 |
| 24 Std. | -42 |

Anwendungsbeispiel 2

1 Teil der Verbindung 2a wird, wie in Anwendungsbeispiel 1 beschrieben, eingearbeitet und vermessen.

DE 44 18 842 A1

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-----------------------------------|
| 10 Min. | -19 |
| 30 Min. | -28 |
| 2 Std. | -35 |
| 24 Std. | -42 |

Anwendungsbeispiel 3

1 Teil der Verbindung 3 wird, wie in Anwendungsbeispiel 1 beschrieben, eingearbeitet und vermessen.

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-----------------------------------|
| 10 Min. | -20 |
| 30 Min. | -28 |
| 2 Std. | -35 |
| 24 Std. | -47 |

Anwendungsbeispiel 4

1 Teil der Verbindung 1 wird mittels eines Kneters innerhalb von 45 Min. in 99 Teile eines Tonerbindemittels (Styrol-Methacrylat-Copolymer 60 : 40) homogen eingearbeitet. Anschließend wird auf einer Labor-Universal-mühle gemahlen und dann auf einem Zentrifugalsichter klassifiziert. Die gewünschte Teilchenfraktion (4 bis 25 μm) wird mit einem Carrier (Carrier 2) aktiviert, der aus mit Silikon beschichteten Magnetit-Teilchen der Größe 50 bis 200 μm (Schüttdichte 2,75 g/cm^3) besteht. (FBM 96-110; Fa. Powder Techn.)

Die Messung erfolgt an einem üblichen q/m-Meßstand. Durch Verwendung eines Siebes mit einer Maschenweite von 25 μm wird sichergestellt, daß bei den Tonerausblasungen kein Carrier mitgerissen wird. Die Messungen erfolgen bei 50% relativer Luftfeuchte. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer werden folgende q/m-Werte [$\mu\text{C/g}$] gemessen:

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-----------------------------------|
| 10 Min. | -13 |
| 30 Min. | -19 |
| 2 Std. | -28 |
| 24 Std. | -47 |

DE 44 18 842 A1

Anwendungsbeispiel 5

1 Teil der Verbindung 2a wird, wie in Anwendungsbeispiel 4 beschrieben, eingearbeitet und vermessen.

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-----------------------------------|
| 10 Min. | -12 |
| 30 Min. | -18 |
| 2 Std. | -28 |
| 24 Std. | -44 |

Anwendungsbeispiel 6

1 Teil der Verbindung 3 wird, wie in Anwendungsbeispiel 4 beschrieben, eingearbeitet und vermessen.

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-----------------------------------|
| 10 Min. | -12 |
| 30 Min. | -20 |
| 2 Std. | -32 |
| 24 Std. | -47 |

Anwendungsbeispiel 7

1 Teil der Verbindung 1 wird mittels eines Kneters innerhalb von 45 Min. in 99 Teile eines Tonerbindemittels (Polyester auf Bisphenol-Basis) homogen eingearbeitet. Anschließend wird auf einer Labor-Universalmühle gemahlen und dann auf einem Zentrifugalsichter klassifiziert. Die gewünschte Teilchenfraktion (4 bis 25 μm) wird mit einem Carrier (Carrier 2) aktiviert, der aus mit Silikon beschichteten Magnetit-Teilchen der Größe 50 bis 200 μm (Schüttdichte 2,75 g/cm^3) besteht. (FBM 96-100; Fa. Powder Techn.) Die Messung erfolgt an einem üblichen Q/m-Meßstand. Durch Verwendung eines Siebes mit einer Maschenweite von 25 μm wird sichergestellt, daß bei den Tonerausblasungen kein Carrier mitgerissen wird. Die Messungen erfolgen bei 50% relativer Luftfeuchte. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer werden folgende k/m-Werte [$\mu\text{C/g}$] gemessen:

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-----------------------------------|
| 10 Min. | -23 |
| 30 Min. | -35 |
| 2 Std. | -37 |
| 24 Std. | -38 |

DE 44 18 842 A1

Anwendungsbeispiel 8

1 Teil der Verbindung 2 wird, wie in Anwendungsbeispiel 7 beschrieben, eingearbeitet und vermessen.

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-----------------------------------|
| 10 Min. | -16 |
| 30 Min. | -19 |
| 2 Std. | -20 |
| 24 Std. | -22 |

Anwendungsbeispiel 9

1 Teil der Verbindung 3 wird, wie in Anwendungsbeispiel 7 beschrieben, eingearbeitet und vermessen.

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-----------------------------------|
| 10 Min. | -16 |
| 30 Min. | -18 |
| 2 Std. | -20 |
| 24 Std. | -26 |

Anwendungsbeispiel 10

1 Teil der Verbindung 1 wird mittels eines Kneters innerhalb von 45 Min. in 99 Teile eines Tonerbindemittels (Styrol-Methacrylat-Copolymer 60 : 40) homogen eingearbeitet. Anschließend wird auf einer Labor-Universal-mühle gemahlen und dann auf einem Zentrifugalsichter klassifiziert. Die gewünschte Teilchenfraktion (4 bis 25 μm) wird mit einem Carrier (Carrier 3) aktiviert, der mit Styrol-Methacrylat-Copolymer beschichteten Magnetit-Teilchen der Größe 50 bis 200 μm (Schüttdichte 262 g/cm^3) besteht (FBM 100 A; Fa. Powder Techn.) Die Messung erfolgt an einem üblichen Q/m-Meßstand. Durch Verwendung eines Siebes mit einer Maschenweite von 25 μm wird sichergestellt, daß bei den Tonerausblasungen kein Carrier mitgerissen wird. Die Messungen erfolgen bei 50% relativer Luftfeuchte. In diesem Fall werden 2% des Toners mit 98% des Carriers 3 gemischt vermessen.

DE 44 18 842 A1

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-----------------------------------|
| 10 Min. | -13 |
| 30 Min. | -18 |
| 2 St. | -21 |
| 24 Std. | -24 |

Anwendungsbeispiel 11

1 Teil der Verbindung 2a wird, wie in Anwendungsbeispiel 10 beschrieben, eingearbeitet und vermessen.

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-----------------------------------|
| 10 Min. | -11 |
| 30 Min. | -19 |
| 2 Std. | -22 |
| 24 Std. | -25 |

Anwendungsbeispiel 12

1 Teil der Verbindung 3 wird, wie in Anwendungsbeispiel 10 beschrieben, eingearbeitet und vermessen.

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-----------------------------------|
| 10 Min. | -10 |
| 30 Min. | -15 |
| 2 Std. | -18 |
| 24 Std. | -20 |

Anwendungsbeispiel 13

1 Teil der Verbindung 4 wird, wie in Anwendungsbeispiel 10 beschrieben, eingearbeitet und vermessen.

DE 44 18 842 A1

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-----------------------------------|
| 10 Min. | -1 |
| 30 Min. | -3 |
| 2 Std. | -5 |
| 24 Std. | -14 |

Anwendungsbeispiel 14

1 Teil der Verbindung 5 wird, wie in Anwendungsbeispiel 10 beschrieben, eingearbeitet und vermessen.

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-----------------------------------|
| 10 Min. | -1 |
| 30 Min. | -1 |
| 2 Std. | -4 |
| 24 Std. | -19 |

Anwendungsbeispiel 15

1 Teil der Verbindung 6 wird, wie in Anwendungsbeispiel 10 beschrieben, eingearbeitet und vermessen.

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-----------------------------------|
| 10 Min. | -2 |
| 30 Min. | -4 |
| 2 Std. | -6 |
| 24 Std. | -14 |

Anwendungsbeispiel 16

1 Teil der Verbindung 7 wird, wie in Anwendungsbeispiel 10 beschrieben, eingearbeitet und vermessen.

DE 44 18 842 A1

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-----------------------------------|
| 10 Min. | -2 |
| 30 Min. | -4 |
| 2 Std. | -5 |
| 24 Std. | -8 |

Anwendungsbeispiel 17

1 Teil der Verbindung 8 wird, wie in Anwendungsbeispiel 10 beschrieben, eingearbeitet und vermessen.

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-----------------------------------|
| 10 Min. | -1 |
| 30 Min. | -2 |
| 2 Std. | -5 |
| 24 Std. | -16 |

Anwendungsbeispiel 18

1 Teil der Verbindung 9 wird, wie in Anwendungsbeispiel 10 beschrieben, eingearbeitet und vermessen.

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-----------------------------------|
| 10 Min. | -1 |
| 30 Min. | -3 |
| 2 Std. | -7 |
| 24 Std. | -20 |

Anwendungsbeispiel 19

1 Teil der Verbindung 10 wird, wie in Anwendungsbeispiel 10 beschrieben, eingearbeitet und vermessen.

DE 44 18 842 A1

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-----------------------------------|
| 10 Min. | -8 |
| 30 Min. | -15 |
| 2 Std. | -21 |
| 24 Std. | -17 |

Anwendungsbeispiel 20

1 Teil der Verbindung 1 wird, wie in Anwendungsbeispiel 10 beschrieben, eingearbeitet. Der 1-%ige Toner wird mit dem Carrier vermischt, vor der Messung in einer Klimakammer einer 90-%igen Luftfeuchte bis zu 48 Std. ausgesetzt und in einer geschlossenen Aktivier-Einheit, von der Umgebungsfeuchte isoliert, zeitabhängig reibungselektrisch aufgeladen und vermessen.

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-----------------------------------|
| 10 Min. | -13 |
| 30 Min. | -19 |
| 2 Std. | -21 |
| 24 Std. | -22 |

Anwendungsbeispiel 21

1 Teil der Verbindung 1 wird, wie in Anwendungsbeispiel 20 beschrieben, eingearbeitet und bei einer Luftfeuchte von 20% vermessen.

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-----------------------------------|
| 10 Min. | -11 |
| 30 Min. | -17 |
| 2 Std. | -19 |
| 24 Std. | -22 |

Anwendungsbeispiel 22

1 Teil der Verbindung 2a wird, wie in Anwendungsbeispiel 20 beschrieben, eingearbeitet und bei 20% Luftfeuchte vermessen.

DE 44 18 842 A1

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-----------------------------------|
| 10 Min. | -11 |
| 30 Min. | -19 |
| 2 Std. | -22 |
| 24 Std. | -22 |

Anwendungsbeispiel 23

1 Teil der Verbindung 2a wird, wie in Anwendungsbeispiel 20 beschrieben, eingearbeitet und bei 20% Luftfeuchte vermessen.

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-----------------------------------|
| 10 Min. | -14 |
| 30 Min. | -23 |
| 2 Std. | -25 |
| 24 Std. | -26 |

Anwendungsbeispiel 24

1 Teil der Verbindung 3 wird, wie in Anwendungsbeispiel 20 beschrieben, eingearbeitet und bei 90% Luftfeuchte vermessen.

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-----------------------------------|
| 10 Min. | -9 |
| 30 Min. | -15 |
| 2 Std. | -19 |
| 24 Std. | -20 |

Anwendungsbeispiel 25

1 Teil der Verbindung 3 wird, wie in Anwendungsbeispiel 20 beschrieben, eingearbeitet und bei 20% Luftfeuchte vermessen.

DE 44 18 842 A1

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-----------------------------------|
| 10 Min. | -9 |
| 30 Min. | -15 |
| 2 Std. | -18 |
| 24 Std. | -23 |

5

10

15

Anwendungsbeispiel 26

1 Teil der Verbindung 2b wird, wie in Anwendungsbeispiel 1 beschrieben, eingearbeitet und bei 40 bis 60% Luftfeuchte vermessen. 20

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-----------------------------------|
| 10 Min. | -22 |
| 30 Min. | -25 |
| 2 Std. | -27 |
| 24 Std. | -36 |

25

30

35

Anwendungsbeispiel 27

1 Teil der Verbindung 2b wird, wie in Anwendungsbeispiel 4 beschrieben, eingearbeitet und bei 40 bis 60% Luftfeuchte vermessen. 40

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-----------------------------------|
| 10 Min. | -12 |
| 30 Min. | -18 |
| 2 Std. | -24 |
| 24 Std. | -32 |

45

50

55

60

Anwendungsbeispiel 28

1 Teil der Verbindung 2b wird, wie in Anwendungsbeispiel 7 beschrieben, eingearbeitet und bei 40 bis 60% Luftfeuchte vermessen. 65

DE 44 18 842 A1

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-------------------------------------|
| 10 Min. | -15 |
| 30 Min. | -15 |
| 2 Std. | -16 |
| 24 Std. | -16 |

Anwendungsbeispiel 29

1 Teil der Verbindung 2b wird, wie in Anwendungsbeispiel 10 beschrieben, eingearbeitet und bei 40 bis 60% Luftfeuchte vermessen.

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-------------------------------------|
| 10 Min. | -16 |
| 30 Min. | -21 |
| 2 Std. | -22 |
| 24 Std. | -22 |

Anwendungsbeispiel 30

1 Teil der Verbindung 2b wird, wie in Anwendungsbeispiel 20 beschrieben, eingearbeitet und bei 90% Luftfeuchte vermessen.

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-------------------------------------|
| 10 Min. | -14 |
| 30 Min. | -22 |
| 2 Std. | -23 |
| 24 Std. | -21 |

Anwendungsbeispiel 31

1 Teil der Verbindung 2b wird, wie in Anwendungsbeispiel 20 beschrieben, eingearbeitet und bei 20% Luftfeuchte vermessen.

DE 44 18 842 A1

| Aktivierdauer | Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-----------------------------------|
| 10 Min. | -13 |
| 30 Min. | -19 |
| 2 Std. | -21 |
| 24 Std. | -22 |

Anwendungsbeispiel 32

In 99 Teile einer Pulverlack-Bindemittelformulierung bestehend aus:

| | |
|---------------------------------|------------|
| Modifiziertes Epoxidharz: | 170 Teile |
| Carboxylterminierter Polyester: | 397 Teile |
| Verlaufsmittel: | 30 Teile |
| Benzoin: | 3 Teile |
| Titandioxid: | 300 Teile |
| Bariumsulfat: | 100 Teile |
| | 1000 Teile |

werden 1 Teil der Verbindung 1, wie in Anwendungsbeispiel 1 beschrieben, homogen eingearbeitet.

Zur Bestimmung der Abscheidequote werden 30 g des Test-Pulverlackes mit einem definierten Druck durch eine wie zuvor beschriebene Tribopistole versprüht. Durch Differenzwiegung läßt sich die abgeschiedene Pulverlackmenge bestimmen und eine Abscheidequote in % definieren sowie durch die Ladungsübertragung ein Stromfluß (μA) abgreifen.

| Druck [bar] | Strom [μA] | Abscheidequote [%] |
|-------------|-------------------------|--------------------|
| 3 | 2,5 - 3,1 | 82 |

Anwendungsbeispiel 33

1 Teil der Verbindung 2a wird wie in Anwendungsbeispiel 32 beschrieben eingearbeitet und vermessen.

| Druck [bar] | Strom [μA] | Abscheidequote [%] |
|-------------|-------------------------|--------------------|
| 3 | 2,6 - 3,2 | 65 |

Anwendungsbeispiel 34

1 Teil der Verbindung 2a wird wie in Anwendungsbeispiel 30 beschrieben eingearbeitet und vermessen.

| Druck [bar] | Strom [μA] | Abscheidequote [%] |
|-------------|-------------------------|--------------------|
| 3 | 2,6 - 3,1 | 78 |

DE 44 18 842 A1**Vergleichsbeispiel 1**

Zur Messung unter Verwendung des reinen Styrol-Acrylat-Tonerbindemittels (Styrol-Methacrylat-Copolymer 60 : 40) wird wie in Anwendungsbeispiel 1 verfahren, ohne jedoch Zusatzstoffe einzukneten (Harzblindwert). Das Tonerbindemittel wird mit einem Carrier (Carrier 1) aktiviert, der aus mit Styrol-Methacrylat-Copolymer 90 : 10 beschichteten Magnetit-Teilchen der Größe 50 bis 200 µm besteht (90 µm Xerographic Carrier, Plasma Materials Inc, USA).

| Aktivierdauer | Aufladung [mC/g] |
|---------------|------------------|
| 10 Min. | - 4 |
| 30 Min. | -12 |
| 2 Std. | -27 |
| 24 Std. | -48 |

Vergleichsbeispiel 2

Zur Messung unter Verwendung des reinen Polyesters wird wie in Anwendungsbeispiel 1 verfahren, ohne jedoch Zusatzstoffe einzukneten (Harzblindwert). Das Polyester-Tonerbindemittel (Polyester auf Bisphenol-Basis) wird mit einem Carrier (Carrier 2) aktiviert, der aus mit Silikon beschichteten Magnetit-Teilchen der Größe 50 bis 200 µm (Schüttdichte 2,75 g/cm³) besteht.

| Aktivierdauer | Aufladung [mC/g] |
|---------------|------------------|
| 10 Min. | -31 |
| 30 Min. | -29 |
| 2 Std. | -24 |
| 24 Std. | -12 |

Vergleichsbeispiel 3

Zur Messung unter Verwendung des reinen Styrol-Acrylat-Tonerbindemittels (Styrol-Methacrylat-Copolymer 60 : 40) wird wie in Anwendungsbeispiel 1 verfahren, ohne jedoch Zusatzstoffe einzukneten (Harzblindwert). Das Tonerbindemittel wird mit einem Carrier (Carrier 3) aktiviert, der aus Styrol-Methacrylat-Copolymer beschichteten Magnetit-Teilchen der Größe 50 bis 200 µm (Schüttdichte 2,62 g/cm³) besteht (FBM 100 A; Fa. Powder Techn.)

DE 44 18 842 A1

| Aktivierdauer | Aufladung [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-------------------------------|
| 10 Min. | -7 |
| 30 Min. | -11 |
| 2 Std. | -16 |
| 24 Std. | -22 |

Vergleichsbeispiel 4

Zur Bestimmung der Abscheidequote und des Stroms der reinen Pulverlackbindemittel-Formulierung der Zusammensetzung:

| | |
|---------------------------------|------------|
| Modifiziertes Epoxidharz: | 170 Teile |
| Carboxylterminierter Polyester: | 397 Teile |
| Verlaufsmittel: | 30 Teile |
| Benzoin: | 3 Teile |
| Titandioxid: | 300 Teile |
| Bariumsulfat: | 100 Teile |
| | 1000 Teile |

wird wie in Anwendungsbeispiel 32 verfahren. Die Messung ergibt:

| Druck [bar] | Strom [μA] | Abscheidequote [%] |
|-------------|-------------------------|--------------------|
| 3 | 0,9 - 1,2 | 28 |

Vergleichsbeispiel 5

1 Teil eines Xanthans wird mittels eines Kneters 45 Min. in 99 Teile eines Tonerbindemittels (Styrol-Methacrylat-Copolymer 60 : 40) homogen eingearbeitet. Anschließend wird auf einer Labor-Universalmühle gemahlen und dann auf einem Zentrifugalsichter klassifiziert. Die gewünschte Teilchenfraktion (4 bis 25 μm) wird mit einem Carrier (Carrier 3) aktiviert, der mit Styrol-Methacrylat-Copolymer beschichteten Magnetit-Teilchen der Größe 50 bis 200 μm (Schüttdichte 2,62 g/cm^3) besteht. (FBM 100 A; Fa. Powder Techn.)

Die Messung erfolgt an einem üblichen q/m-Meßstand. Durch Verwendung eines Siebes mit einer Maschenweite von 25 μm wird sichergestellt, daß bei den Tonerausblasungen kein Carrier mitgerissen wird. Die Messungen erfolgen bei 50% relativer Luftfeuchte. In diesem Fall werden 2% des Toners, mit 98% des Carriers 3 gemischt, vermessen.

DE 44 18 842 A1

| Aktivierdauer | Aufladung [$\mu\text{C/g}$] |
|---------------|-------------------------------|
| 10 Min. | -1 |
| 30 Min. | -3 |
| 2 Std. | -7 |
| 24 Std. | -17 |

Charakterisierung der eingesetzten Cyclodextrine

Verbindung 1

Die Verbindung ist charakterisiert durch:

1. Wassergehalt [%]: 8,4
2. pH-Wert: 7—7,5
3. Leitfähigkeit [$\mu\text{S/cm}$]: 20
4. Dielektrische Kenndaten:
 - a) Durchgangswiderstand [$\text{Ohm} \times \text{cm}$]: 2×10^{12}
 - b) Dielektrischer Verlustfaktor: 5×10^{-2}
 - c) Dielektrizitätszahl: 5
5. Teilchengröße d_{50} [μm]: 45 μm ($d_{95} = 180$)
6. Thermostabilität [$^{\circ}\text{C}$] (Zersetz.): > 240
7. Kristallinität: hochkristallin

Verbindung 2 a

Die Verbindung ist charakterisiert durch:

1. Wassergehalt [%]: 8
2. pH-Wert: 6,5—7,5
3. Leitfähigkeit [$\mu\text{S/cm}$]: 25
4. Dielektrische Kenndaten:
 - a) Durchgangswiderstand [$\text{Ohm} \times \text{cm}$]: 5×10^{11}
 - b) Dielektrischer Verlustfaktor: 4×10^{-2}
 - c) Dielektrizitätszahl: 6
5. Teilchengröße d_{50} [μm]: 250 μm ($d_{95} = 1400$)
6. Thermostabilität [$^{\circ}\text{C}$] (Zersetz.): > 240
7. Kristallinität: hochkristallin

In einer besonderen Variante ist die Verbindung 2 b gekennzeichnet durch:

1. Wassergehalt [%]: 1,7
2. pH-Wert: 6,5—7,5
3. Leitfähigkeit [$\mu\text{S/cm}$]: 0,8
4. Dielektrische Kenndaten:
 - a) Durchgangswiderstand [$\text{Ohm} \times \text{cm}$]: 1×10^{10}
 - b) Dielektrischer Verlustfaktor: 1×10^{-1}
 - c) Dielektrizitätszahl: 9,4
5. Teilchengröße d_{50} [μm]: 30 μm
6. Thermostabilität [$^{\circ}\text{C}$] (Zersetz.): 340
7. Kristallinität: röntgenamorph

Verbindung 3

Die Verbindung ist charakterisiert durch:

1. Wassergehalt [%]: 7,6
2. pH-Wert: 6,5—7,5

DE 44 18 842 A1

3. Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]: 29

4. Dielektrische Kenndaten:

a) Durchgangswiderstand [$\text{Ohm} \times \text{cm}$]: 4×10^{10} b) Dielektrischer Verlustfaktor: 4×10^{-2}

c) Dielektrizitätszahl: 14

5. Teilchengröße d_{50} [μm]: 1806. Thermostabilität [$^{\circ}\text{C}$] (Zersetz.): 272

7. Kristallinität: hochkristallin

Die Darstellung der Derivate (Verbindungen 4 bis 10) geschieht nach literaturbekannter Vorschrift (Chem. Ber. 102 [1969]). Abweichend von den Vorschriften wurden die Substanzen im Vakuum bei Temperaturen zwischen 20°C und 200°C , vorzugsweise zwischen 50 und 150°C , getrocknet. Zur Identifizierung wurde der literaturbekannte Schmelzpunkt herangezogen und zusätzlich eine Feuchtebestimmung durchgeführt. Die Schmelzpunkte wurden mittels DTA bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 3 K/Min. ermittelt (Smp.: Schmelzpunkt, Th.: theoretischer Schmelzpunkt nach Literaturangabe).

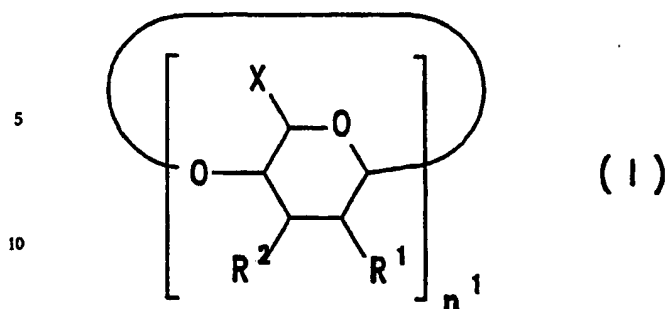
Verbindung 4: Smp: 182°C (Th: $175 - 177^{\circ}\text{C}$) H_2O : 0,87 %Verbindung 5: Smp: 171°C (Th: $170 - 172^{\circ}\text{C}$) H_2O : 1,7 %Verbindung 6: Smp: 195°C (Th: 195°C) H_2O : 2,96 %Verbindung 7: Smp: 216 (Th: 239°C) H_2O : 8,0 %Verbindung 8: Smp: 180°C (Th: 155°C) H_2O : 0,92 %Verbindung 9: Smp: 156°C (Th: 155°C) H_2O : 0,84 %Verbindung 10: Smp: 148°C (Th: 150°C) H_2O : 0,31 %

Patentansprüche

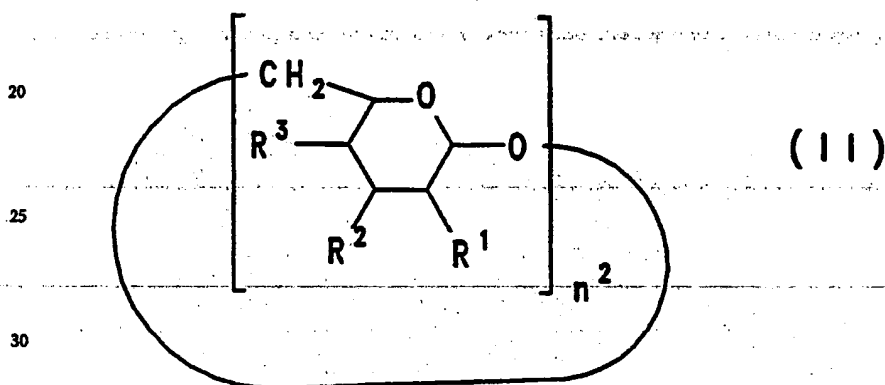
1. Verwendung von ringförmig verknüpften Oligo- oder Polysacchariden mit 3 bis 100 monomeren Saccharideinheiten als Ladungssteuermittel und Aufladungsverbesserer in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulvern und Pulverlacken und in Elektretmaterialien.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die ringförmig verknüpften Oligo- oder Polysaccharide 1,4-verknüpfte Pyranosen der Formel (I)

DE 44 18 842 A1



und 1,6-verknüpfte Pyranosen der Formel (II)



worin

 n^1 eine Zahl von 6 bis 100, n^2 eine Zahl von 3 bis 100,

R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind und die Bedeutung Hydroxy; verzweigtes oder unverzweigtes, cyclisches oder offenkettiges C_1-C_{30} -Alkoxy; verzweigtes oder unverzweigtes, cyclisches oder offenkettiges C_2-C_{30} -Alkenoxy, wobei die genannten Alkoxy- und Alkenoxy-Reste teilweise oder vollständig fluoriert sein können; unsubstituiertes $-O-Aryl(C_6-C_{30})$, mit 1 bis 5 C_1-C_{30} -Alkylresten oder C_1-C_{30} -Alkoxyresten substituiertes $-O-Aryl(C_6-C_{30})$; $-O-(C_1-C_4)$ -Alkyl- (C_6-C_{30}) aryl; $-O-C_{60}-C_{70}$ -Fulleren; $-O-(Alkylen(C_0-C_{30})-Y-Alkyl(C_1-C_{30}))_x$; $-O-(Aryl(C_6-C_{30})-Y-Aryl(C_6-C_{30}))_x$; $-O-(Aryl(C_6-C_{30})-Y-Alkyl(C_1-C_{30}))_x$; $-O-(Alkylen(C_0-C_{30})-Y-Aryl(C_6-C_{30}))_x$, wobei x die Bedeutung 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 2, hat und Y eine chemische Bindung, O, S, SO, SO_2 , PR^4 , PR^4_2 , Si, SiR^4_2 oder NR^4 bedeutet sowie die Reste R^4 die Bedeutung Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy oder Polyoxyethylen oder/und Polyoxypropylen der Formel $-O-(C_2-C_3-alkylen-O)_x-R^5$, worin R^5 Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, Acetyl, Benzoyl oder Naphthoyl bedeutet; eines $-O-COR^6$ -Restes, wobei R^6 OH, gesättigtes oder ungesättigtes, verzweigtes oder unverzweigtes, cyclisches oder offenkettiges C_1-C_{18} -Alkyl, teilfluoriertes oder perfluoriertes (C_1-C_{18}) -Alkyl, Phenyl, C_1-C_{18} -Alkyl-phenyl; einen $-O-PR^7_2-$ oder $-O-PR^7_4$ -Rest, wobei R^7 die Bedeutung Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Vinyl, Allyl, Isopropyl, Isobutyl, Neopentyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, Cyclopentyl, Phenyl, Toluyl, Benzyl, teilfluoriertes oder perfluoriertes Alkyl- (C_1-C_{18}) , sowie O, OH, S und NR^8_2 , worin R^8 Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl oder Phenyl ist;

einen $-O-SO_2R^9$ -Rest, in dem R^9 die Bedeutung Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Vinyl, Allyl, Isopropyl, Isobutyl, Neopentyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, Cyclopentyl, Phenyl, Toluyl, Benzyl, teilfluoriertes oder perfluoriertes Alkyl- (C_1-C_{18}) , O, OR^8 , S und NR^8_2 , hat; einen $-O-SiR^{10}_3$ -Rest bedeutet, in dem R^{10} die Bedeutung Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Vinyl, Allyl, Isopropyl, Isobutyl, Neopentyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, Cyclopentyl, Phenyl, Toluyl, teilfluoriertes oder perfluoriertes Alkyl- (C_1-C_{18}) , O, OR^8 , S und NR^8_2 , hat;

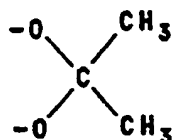
einen $-O-BR^{11}_2$ -Rest bedeutet, in dem R^{11} die Bedeutung Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Vinyl, Allyl, Isopropyl, Isobutyl, Neopentyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, Cyclopentyl, Phenyl, Toluyl, teilfluoriertes oder perfluoriertes Alkyl- (C_1-C_{18}) , O, OH, OR^8 , S und NR^8_2 , hat;

eines primären ($-NH_2$), sekundären ($-NHR^{12}$) oder tertiären ($-NR^{12}_2$) Amino-Restes hat, wobei R^{12} die Bedeutung Wasserstoff, ein Rest eines C_1-C_{30} -aliphatischen, C_7-C_{60} -araliphatischen oder C_6-C_{30} -aromatischen Kohlenwasserstoffs, der durch ein bis 3 Heteroatome N, O oder/und S unterbrochen sein kann; ein Alkyl- (C_1-C_{18}) , das perfluoriert oder teilfluoriert ist;

oder das N-Atom des Amino-Restes Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten, aromatischen oder nichtaromatischen 5- bis 7-gliedrigen Ringsystems ist, das weitere der Heteroatome Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder eine Kombination davon im Ring enthalten und durch Ankondensation (Anellierung) von

DE 44 18 842 A1

oder Verbrückung zu weiteren Ringsystemen modifiziert sein kann;
 oder eines Ammonium-Restes $-NR^{12+}A^-$, wobei A^- ein anorganisches oder organisches Anion bedeutet, oder eines Azid-Restes $-N_3$;
 oder worin die Reste R^1 und R^2 , oder R^2 und R^3 gemeinsam ein Ringsystem der Formel



bilden;
 und

X die Bedeutung $-\text{CH}_2R^1$, $-\text{CH}_2-\text{NO}_2$, $-\text{CH}_2-\text{Hal}$, wobei Hal Halogen bedeutet, hat.

3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß n^1 eine Zahl von 6 bis 80, vorzugsweise von 6 bis 60 und n^2 eine Zahl von 3 bis 60 ist.

4. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander die Bedeutung Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Propyloxy, iso-Propyloxy, n-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, Vinyloxy, Allyloxy, Phenoxy, Benzoyloxy, $-\text{O}-\text{CF}_3$, $-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_x-\text{R}^5$, $-\text{O}-\text{COR}^{13}$, worin R^{13} ein C_1-C_8 -Alkyl, Phenyl oder C_1-C_8 -Alkyl-phenyl ist; oder eine Aminogruppe $-\text{NR}^{14}R^{15}$, worin R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Allyl, Vinyl, Phenyl, Benzyl oder TolyI ist oder worin das N-Atom Bestandteil eines PiperidinyI-, Morpholinyl-, Pyridinium- oder Chinolinium-Ringsystems ist;

oder eine Aminogruppe $-\text{N}^{\oplus}\text{HR}^{14}R^{15}A'^{\ominus}$, worin A'^{\ominus} ein Borat-, Sulfat-, Chlorid-, Bromid-, Nitrat-, Cyanid-, Phosphat-, Carbonat-, Acetat- oder Alkoholat-Anion, und

X die Bedeutung $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CH}_2\text{Br}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2\text{CH}_3$ oder $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ hat.

5. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die ringförmig verknüpften Oligo- und Polysaccharide aus jeweils gleichen oder enantiomeren Saccharid-Einheiten oder aus Enantiomeren-Mischungen dieser Einheiten bestehen, in denen die Reste R^1 , R^2 , R^3 und X jeweils die gleiche Bedeutung haben.

6. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung oder ein Mischkristall verschiedener ringförmig verknüpfter Oligo- oder Polysaccharide eingesetzt wird.

7. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die ringförmig verknüpften Oligosaccharide 1,4-verknüpfte Oligoglucoside mit 6 bis 8 monomeren Einheiten, worin R^1 , R^2 und R^3 jeweils OH, OCH_3 , OC_2H_5 , OC_3H_7 , O-n-butyl, O-iso-butyl, O-tert-butyl, O-mesyl oder O-tosyl und X die Bedeutung $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{O-tosyl}$ oder $-\text{CH}_2\text{O-mesyl}$ hat.

8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 und R^2 jeweils OH ist, X die Bedeutung CH_2OH hat und die Anzahl der ringförmig verknüpften Glucose-Einheiten 6, 7 oder 8 ist.

9. Elektrophotographischer Toner, enthaltend ein übliches Tonerbindemittel und 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, mindestens eines ringförmig verknüpften Oligo- oder Polysaccharids nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.

10. Verfahren zur Herstellung eines elektrophotographischen Toners nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das ringförmig verknüpfte Oligo- oder Polysaccharid homogen in das Tonerbindemittel eingearbeitet wird.

11. Pulver oder Pulverlack, enthaltend ein epoxid-, carboxyl- oder hydroxylgruppenhaltiges Polyester- oder Acrylharz oder eine Kombination daraus und 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, mindestens eines ringförmig verknüpften Oligo- oder Polysaccharids nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.

12. Verfahren zur Herstellung eines Pulvers oder Pulverlacks nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das ringförmig verknüpfte Oligo- oder Polysaccharid homogen in das Harz eingearbeitet wird.

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.